

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Anita Uroš

**Utjecaj kaveznog uzgoja riba na količinu organske
tvari u vodi i sedimentu**

Diplomski rad

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod vodstvom Doc.dr.sc. Kristine Pikelj i Doc. dr.sc. Petra Kružića. Rad je predan na ocjenu Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja mag. oecol. et. prot. nat.

Zahvala

Veliko hvala izv. prof. dr. sc. Ani Gavrilović koja mi je pružila veliku potporu tijekom cijelog školovanja. Hvala Vam na posvećenom mi vremenu i znanju, a svakako i na odnosu prema ljudima i studentima s kojima surađujete koji će mi uvijek poslužiti kao primjer izvrsnosti u životu.

Zahvaljujem i Doc. dr.sc. Petru Kružiću za poticajne razgovore o poslu, istraživanju, znanstvenom radu, kao i bezbrojnim životnim mudrostima i savjetima tijekom cijelog perioda studija kroz opuštene i nadasve šaljive razgovore koji su mi omogućili da ovaj fakultet doživim kao svoj drugi dom.

Hvala Doc.dr.sc. Kristini Pikelj na nesebičnoj i nemjerljivoj pomoći i angažiranosti tijekom izrade ovog diplomskog rada. Hvala na velikoj pomoći prilikom obavljanja laboratorijskih analiza, te bezbrojnim savjetima, raspravama i prijedlozima tijekom uređivanja teksta i obrade podataka, a nadasve na podršci i smirenosti.

Neizmjereno zahvaljujem i svojim kolegama i prijateljima na potpori i razumijevanju, prenesenom znanju, savjetima, raspravama i svemu što je mjerljivo obogatilo moj život i mene kao osobu.

Najviše zahvaljujem mami, tati, bratu, djedu i bakama na strpljenju, podršci i motivaciji tijekom cijelog svog života. Sve što sam postigla do sada bez vas ne bi bilo moguće. Od srca vam hvala na svemu što ste mi pružili tijekom mog studija, a ovaj diplomski rad poklanjam vam kao znak zahvalnosti

I am a thousand winds that blow.

I am the diamond glints on snow.

I am the sun on ripened grain.

I am the gentle autumn rain.

I am the stars that shine at night.

I am a thousand winds that never die...

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Biološki odsjek

Diplomski rad

Utjecaj kaveznog uzgoja riba na količinu organske tvari u vodi i sedimentu

Anita Uroš

Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Akvakultura je najbrže rastuća industrija proizvodnje hrane. Radi nepravilno odabranog položaja uzgajališta i/ili loše proizvodne prakse uzgoj riba može imati različite negativne utjecaje na okoliš na mjestu uzgoja. Jedan od najčešćih utjecaja je obogaćenje okoliša organskom tvari. U ovom radu obrađeni su uzorci vode i sedimenta sa dvije lokacije u Malostonskom zaljevu: kavezno uzgajalište smješteno u uvali Kabli te kontrolnoj postaji smještenoj u Malostonskom kanalu. Također su obrađeni uzorci sa dva slatkovodna uzgajališta: šaranskim ribnjačarstvom na rijeci Ilovi te pastrvskim na rijeci Krki. Korištene metode su: određivanje partikulatne tvari u vodi i sedimentu, granulometrijska analiza sedimenta, rendgenska difrakcijska analiza sedimenta i određivanje udjela karbonata u sedimentu. Udjeli organske partikulatne tvari u vodi na svim istraženim lokacijama su bili viši tijekom ljetnih mjeseci zbog više temperature vode, što se može povezati višom stopom hranjenja riba, njihovim bržim metabolizmom i njihovom većom aktivnošću. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da sva tri uzgajališta, u ovom slučaju ne pokazuju negativan utjecaj na količinu organske tvari u stupcu vode i u sedimentu. Jedan od bitnijih čimbenika su karakteristike sedimenta koji prirodno nije sklon nakupljanju organske tvari. Osim povoljnog sastava sedimenta, na ovakav rezultat može utjecati i dobra proizvodna praksa.

(41 stranica, 14 slika, 3 tablice, 49 literaturnih navoda, Hrvatski jezik izvornika)

Rad je pohranjen u Središnjoj biološkoj knjižnici

Ključne riječi: karbonati, minerali, organska partikularna tvar, uzgajalište, granulometrija

Voditelj: Doc.dr.sc. Kristina Pikelj

Suvoditelj: Doc.dr.sc. Petar Kružić

Ocjenitelji: Doc.dr.sc. Kristina Pikelj

Doc. dr.sc. Petar Kružić

Izv. prof. dr. sc. Zrinka Ljubešić

Prof. dr. sc. Domagoj Đikić

Zamjena: Izv. prof. dr. sc. Ana Galov

Rad prihvaćen:

Basic documentation card

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Biology

Graduation Thesis

Impact of cage fish production on the organic matter quantity in water and sediment

Anita Uroš

Rooseveltovej trg 6, 10000 Zagreb, Croatia

Aquaculture is the fastest growing food production industry. Due to the wrongly selected position of the fish farm and/or poor farming practices, fish farming may have different negative impacts on the environment at breeding site. One of the most common influence is environmental enrichment of the organic matter. This thesis deals with water and sediment sample from two locations in Mali Ston bay: cage fish production located in Kabli bay and a control station located in Mali Ston canal and two freshwater farms: carp fishery on the Ilova river and trout fishery on the Krka river. Methods that were used are: determination of particulate matter in water and sediment, x-ray diffraction analysis of sediments and determination of sediment carbonate content. The proportion of organic particulate matter in water at all study areas was higher during the summer months due to higher water temperatures, which may be related to a higher rate of feeding the fish, their faster metabolism and their greater activity. The results of this study showed that all three farms, in this case, did not show a negative impact on the amount of organic matter in water column and sediment. One of the most important factors are nature of sediments, which are not prone to organic matter accumulation. In addition to the favorable composition of the sediment, good manufacturing practices can also have impact on the obtained result.

(41 pages, 14 figures, 3 tables, 49 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central library of Department of Biology

Keywords: carbonates, minerals, organic particulate matter, fish farm,

Supervisor: Dr. Kristina Pikelj, Assist. Prof.

Cosupervisor: Dr. Petar Kružić Assist. Prof.

Rewiewers: Dr. Kristina Pikelj, Assist. Prof.

Dr. Petar Kružić Assist. Prof.

Dr. Zrinka Ljubešić, Assoc. Prof

Dr. Domagoj Đikić, Prof.

Substitute: Dr. Ana Galov, Assoc. Prof.

Thesis accepted:

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Metode istraživanja	3
2.1. Opis uzgojnih sustava po lokalitetima	3
2.1.1. Pelješac- kavezni uzgojni sustav	3
2.1.2. Krka- protočni uzgojni sustav	4
2.1.3. Ilova (Ribnjačarstvo Poljana)- ribnjačarski uzgojni sustav.....	5
2.2. Uzorkovanje.....	6
2.3. Laboratorijske metode	9
2.3.1. Partikulatna tvar u vodi	9
2.3.2. Granulometrijska analiza	10
2.3.3. Rendgenska difrakcijska analiza	14
2.3.4. Određivanje udjela karbonata.....	15
2.3.5. Organska tvar u sedimentu	17
3. Rezultati.....	18
3.1. Rezultati analize partikulatne tvari u vodi	18
3.2. Rezultati granulometrijske analize	20
3.3. Rezultati analize rendgenske difrakcije	24
3.4. Rezultati analize udjela karbonata	25
3.5. Rezultati analize organske tvari u sedimentu	26
4. Rasprava	29
4.1. Organska tvar u vodi	29
4.2. Organska tvar u sedimentu	31
4.3. Odnos udjela organske tvari u sedimentu s udjelom karbonata, veličinom zrna i mineralnim sastavom	32
4.4. Korelacija anorganske i organske partikulatne tvari u vodi.....	34
5. Zaključak	36
6. Literatura	38

1. Uvod

Akvakultura je grana gospodarstva koji se bavi uzgojem vodenih organizama, uključujući ribu, mekušce, rakove te morske alge. Zbog sve veće potrebe za nutrijentima iz morskih i slatkovodnih organizama, te ograničenosti divljih izvora istih, akvakultura je jedna od najbrže rastućih aktivnosti u proizvodnji hrane u posljednjih nekoliko godina, s prosječnom godišnjom stopom rasta od 6-8 % godišnje. Većina ovog rasta temelji se na porastu proizvodnje u Aziji (89 % svjetske proizvodnje u akvakulturi u 2010. godini dolazilo je iz Azije; Internetski izvor: 2). Na globalnoj razini, akvakultura danas čini polovicu svjetske opskrbe vodenim organizmima za ljudsku prehranu.

Vjetrovi, morske struje, nepravilno odabrana lokacija te loša proizvodna praksa na uzgajalištu mogu uzrokovati različite negativne utjecaje ne samo na okoliš na mjestu uzgoja, već i na područja dalje od mjesta uzgoja. Jedan od najčešćih utjecaja uzgoja riba je obogaćenje okoliša organskom tvari, čija akumulacija može podlogu dna ispod uzgajališta postupno pretvoriti u anoksičnu površinu (Holmer i Kristensen, 1992; Karakassis i sur., 1998). Uzgajališta proizvode znatne količine organske tvari u otopljenom obliku tj. amonijak i urea i u obliku čestica tj. nepojedena hrana i feces. Dok se otopljeni spojevi tih nusprodukata uglavnom rasprše i razrijede u vodenom stupcu, čestice padaju na dno, gdje utječu na bentonske zajednice (Karakassis i sur., 1998). Organske dušik, kisik i fosfor mijenjaju svojstva vodenog stupca i sedimenta ispod ili u blizini uzgajališta, što stimulira bakterijsku aktivnost i može rezultirati smanjenjem bentičkog kisika (Holmer i Kristensen, 1992, 1996; Hargrave i sur., 1993; Brooks i Mahnken, 2003) uzrokujući dugoročne promjene u strukturama bentičkih zajednica (smanjena gustoća i biološka raznolikost, Weston, 1990; Karakassis i sur., 1999, 2000). Stoga je obogaćivanje organskom tvari jedan od najvažnijih kriterija za određivanje stanja okoliša. Eventualni pronalazak povećane koncentracije organske tvari na mjestu i oko mjesta uzgoja može ukazati na lošu proizvodnu praksu, te svako zahtijeva, uz korekcije same tehnologije uzgoja i daljnja istraživanja promatranih okoliša, te definiranje protokola za monitoring.

Preduvjet održivog razvoja akvakulture koordinirano je prostorno planiranje i zoniranje riječnih slivova i morskih područja, te osiguravanje potrebnih lokacija za uzgoj i prateću infrastrukturu. Održiva akvakultura oslanja se na znanstvena istraživanja i primjenu rezultata ovih istraživanja u praksi u cilju unaprjeđenja uzgojnih tehnologija kojima će se smanjiti negativan utjecaj na okoliš. Razvojem upravljanja hranidbom, regulacije količine upotrebe lijekova, te modernizacijom i rekonstrukcijom postojeće infrastrukture moguće je postići ekonomski, socijalno i ekološki održivu akvakulturu.

Glavni cilj ovog diplomskog rada je odrediti udjele organske tvari u vodenom stupcu i sedimentu na dvije lokacije u Malostonskom zaljevu: kavezno uzgajalište smješteno u uvali Kabli te kontrolnoj postaji smještenoj u Malostonskom kanalu. Pored toga, eventualni negativni učinak kaveznog uzgoja morske ribe usporedit će se kvantitativno s učincima dva slatkovodna uzgajališta: šaranskim ribnjačarstvom na rijeci Ilovi te pastrvskim na rijeci Krki.

Prvi od ciljeva istraživanja je odrediti udjele organske tvari tijekom različitih sezona u sedimentu i vodenom stupcu, te interpretirati sezonske promjene tih udjela. Kako se geološki, geografski i klimatski radi o tri vrlo različita okoliša (morski okoliš, krška rijeka Jadranskog sliva i kontinentalna rijeka Crnomorskog sliva), drugi cilj je definirati one karakteristike sedimenta koje bi mogle imati utjecaj na koncentraciju organske tvari, na njeno eventualno zadržavanje ili razgradnju. Dobiveni rezultati povezat će se i s postojećim podacima o hidrodinamici vode na lokalitetima, te će biti jedan od prvih koraka sveobuhvatnog određivanja zdravlja promatranih okoliša.

Diplomski rad je izrađen u okviru projekta: Mikrobna ekologija voda kao pokazatelj zdravstvenog stanja okoliša (projekt Hrvatske naklade za znanost IP-09-2014-3494, voditelj dr. sc. Damir Kapetanović, IRB).

2. Metode istraživanja

2.1. Opis uzgojnih sustava po lokalitetima

2.1.1. Pelješac- kavezni uzgojni sustav

Riblja farma Ciplič se nalazi južno od otoka Dubovac u Malostonskom zaljevu (Malo more) kod poluotoka Pelješca i uzgajalište je kaveznog tipa, gdje glavninu proizvodnje čini uzgoj lubina (*Dicentrarchus labrax*) i orada (*Sparus aurata*)(Internetski izvor: 4).



Slika 1. Kavezni tip uzgoja- Riblja farma Ciplič

<https://www.irb.hr/>

Kavezno uzgajalište riba sastoji se od platformi raznih oblika i karakteristika na koje se postavljaju (najčešće) mrežni kavezi. Veće ili manje skupine kaveza najčešće se postavljaju u flotu koja je usidrena za morsko dno. Stacionarni položaj uzgajališta i koncentracija organizama na jednom mjestu početno određuju uvjete utjecaja okoliša na sam uzgoj, kao i utjecaj uzgoja na okoliš uzgajališta. Između kategorije uzgoja ribe i kategorije okoliša postoji snažan međuođnos zbog kojega je briga o okolišu uzgajališta nužno dio dobre proizvođačke

prakse u kaveznom uzgoju riba. Razina utjecaja uzgoja na okoliš i utjecaja uzgojnog okoliša na sam uzgoj ovisi o odabiru lokacije i o pravilnom izračunu kapaciteta lokacije za uspješan uzgoj. Osnovni parametri o pogodnosti lokacija za uzgoj bijele ribe dani su u Pravilniku o kriterijima o pogodnosti dijelova pomorskog dobra za uzgoj riba i drugih morskih organizama (N.N./08/99):

- izloženost otvorenom moru
- valovi
- dubina
- strujanja
- onečišćenje
- temperatura
- slanost
- otopljeni kisik
- struktura dna
- trofički status
- obraštaj
- predatori

Kvaliteta morske vode u kavezima ovisi o: kvaliteti vode izvan kaveza, o biomasi i uzrastu ribe u kavezu, o izmjeni vode preko mrežnog tega, o dimenzijama kaveza, o obliku kaveza i o broju postavljenih kaveza niz struju.

2.1.2. Krka- protočni uzgojni sustav

Ribnjak Krčić je uzgajalište sa protočnim uzgojnim sustavom, a nalazi se na oko 300 m nizvodnije od vodopada Krčić na rijeci Krki. Vrste koje se tu uzgajaju su kalifornijska pastrva (*Oncorhynchus mykiss*) i potočna pastrva (*Salmo trutta*)(Internetski izvor: 4). Prema načinu protoka vode ovo uzgajalište je uzgajalište sa sustavom višestrukog iskorištavanja protoka, gdje su uski pravokutni bazeni poredani u nizu i kroz njih kontinuirano protječe voda. Kod ovakvog sustava protoka, voda najprije ulazi u najgornje bazene, a zatim dijelom osiromašena kisikom i onečišćena, prelazi u sljedeći niz bazena, sve do izlaska u odvodni ispusni kanal.



Slika 2. Protočni sustav- ribnjak Krčić

<https://Krčić.hr/tag/ribnjak-krcic-knin/>

Osnovni elementi o kojima ovisi protočni sustav su količina i kakvoća vode, a osnovni parametri o kojima ovisi proizvodnja su temperatura vode, kisik, ugljični dioksid, pH vrijednost, tvrdoća, alkalitet i suspendirana tvar. U ovakvom sustavu jaka izmjena vode izbacuje nepojedenu hranu i otpatke te neprestano razrjeđuje otopljene produkte metabolizma (pr. amonijak, ugljični dioksid).

2.1.3. Ilova (Ribnjačarstvo Poljana)- ribnjačarski uzgojni sustav

Ribnjačarstvo Poljana obuhvaća niz ribnjaka smještenih oko rijeke Ilove, oko 5 km južno od Garešnice i ima ribnjačarski tip uzgoja, gdje se ribe uzgajaju u međusobno odvojenim ribnjacima.

90 % proizvodnje je proizvodnja šarana (*Cyprinus carpio*), a zastupljeni su još som (*Silurus glanis*), smuđ (*Sander lucioperca*), štika (*Esox lucius*), patuljasti somić (*Ameiurus nebulosus*), bijeli amur (*Ctenopharyngodon idella*), sivi glavaš (*Aristichthys nobilis*), bijeli glavaš (*Hypophthalmichthys molitrix*), linjak (*Tinca tinca*), srebrni karas (*Carassius auratus gibelio*), zlatni karas *Carassius auratus*) i jegulja (*Anguilla anguilla*) (Internetski izvor: 4).

Pod pojmom ribnjak razumijeva se dio zemljišta ograđen prirodnim zaprekama ili nasipima, na koji se dovodi voda. Vodeni se stupac regulira hidro-objektima, a može se prilagođavati od definiranog tehnološkog maksimuma do potpunog isušivanja. Ribnjaci se razlikuju po površini koju zauzimaju, dubini vode u njima i po namjeni.



Slika 3. Ribnjačarski tip uzgoja- Ribnjačarstvo Poljana

<https://www.ribnjacarstvo-poljana.hr/index.php>

Voda u ribnjake se dovodi iz vodotoka, potoka ili rijeka. Dovedena voda mora biti definirane kakvoće, te njene fizikalne, kemijske i biološke značajke moraju zadovoljiti potrebe uzgoja riba. Temperaturu vode u prirodi reguliraju klimatski uvjeti. Konkretno, u ribnjak Poljana voda se dovodi iz rijeke Ilove, te se u rijeku voda iz ribnjaka i prelijeva.

Bez obzira na tip uzgoja, njegov utjecaj na okoliš posljedica je aktivnosti i veličine riba, njihovog fiziološkog stanja, ishrane i gustoće populacije u ribnjaku.

2.2. Uzorkovanje

Uzorkovanje sedimenta i vode obavljeno je kvartalno, 2016. godine za rijeku Ilovu i 2017. godine za Pelješac i rijeku Krku.



Slika 4. Uzorkovanje na Rijeci Ilovi

<https://www.irb.hr/>

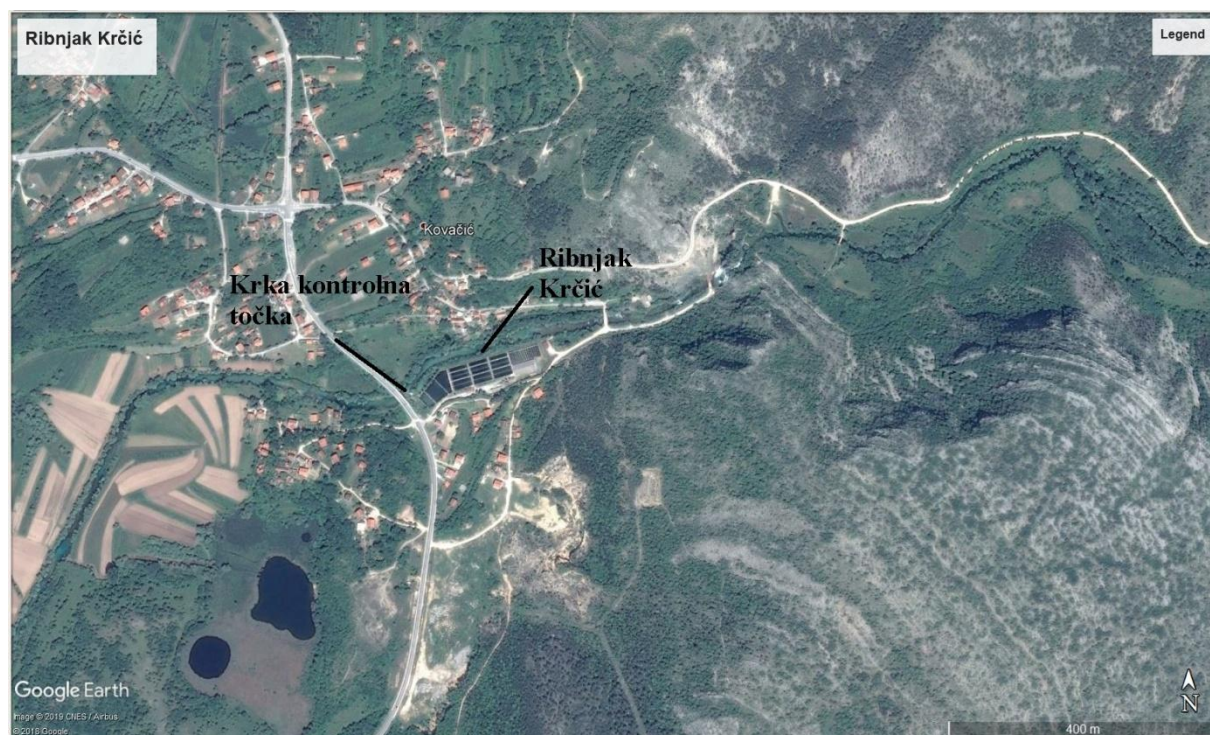
Uzorci su prikupljani na sljedećim lokacijama: Pelješac - kavezno uzgajalište Ciplić u uvali Kabli i Pelješac - kontrolna točka 2 km udaljena od kaveza u Malom moru (Slika 5.), rijeka Krka - protočno uzgajalište Krčić i rijeka Krka - kontrolna točka 50 m udaljena od ispusta (Slika 6.), te rijeka Ilova – Ribnjačarstvo Poljana i rijeka Ilova - kontrolna točka u rijeci (Slika 7.).

Uzorkovanje mora obavljeno je Nisskin-ovim crpcem na četiri dubine: 0,5m, 5m, 10m te 0,5, iznad morskog dna. Uzorci vode s Krke i Ilove prikupljeni su iz središnjeg dijela vodenog stupca. Sediment je uzorkovan HidroBios grabilom, do ukupne dubine od 10 cm morskog dna na obje lokacije na Pelješcu i na rijeci Krki, dok je za uzorkovanje na Ilovi korišten priručni plastični korer (jezgrilo), koji je ljudskom snagom zaboden u sediment do ukupne dubine od 10 cm.



Slika 5. Pozicija Riblje farme Ciplić i kontrolne točke na Pelješcu

<https://www.google.com/maps/>



Slika 6. Pozicija Ribnjaka Krčić i kontrolne točke na Krki

<https://www.google.com/maps/>



Slika 7. Pozicija Ribnjačarstva Poljana i kontrolne točke Ilova

<https://www.google.com/maps/>

2.3. Laboratorijske metode

2.3.1. Partikulatna tvar u vodi

Uzorci za određivanje partikulatne tvari uzimani su iz crpca (u triplikatu) u tamne polietilenske plastične boce volumena 1L. Odmah nakon završetka terenskoga rada uzorci su filtrirani pomoću električne vakuum pumpice kroz prethodno pripremljene Whatman GF/C filtre. Prethodna priprema filtera sastojala se od sljedećega: ispiranje destiliranom vodom, žarenje (dva sata na 450 °C), vaganje na analitičkoj vagi, umotavanje u aluminijsku foliju i označavanje. Svaki je filter nakon filtriranja mora ispran destiliranom vodom, presavijen, umotan u aluminijsku foliju, označen i zamrznut na temperaturu od -24 °C do daljnje laboratorijske obrade.

Određivanje partikulatne tvari obavljalo se po metodi koju su opisali Paterson i sur. (2003). Nakon odmrzavanja filteri su s ciljem određivanja ukupne partikulatne tvari (UPT) osušeni u sušioniku pri temperaturi od 110 °C 24 sata, potom ohlađeni na sobnoj temperaturi i izvagani na analitičkoj vagi. Koncentracija UPT (g/L) izračunavana je po formuli:

$$\text{UPT} = \text{masa suhog filtera} - \text{masa čistoga žarenog filtera.}$$

Za određivanje anorganske partikulatne tvari (APT) nakon sušenja obavljalo se žarenje filtera (pet sati na temperaturi od 450°C). Žareni filteri su ohlađeni na sobnoj temperaturi i potom izvagani na analitičkoj vagi. Koncentracija APT (g/L) izračunavana je po formuli:

$$\text{APT} = \text{masa žarenog filtera} - \text{masa čistoga žarenog filtera}$$

Koncentracija organske partikulatne tvari OPT (g/L) se izračunavala na sljedeći način:

$$\text{OPT} = \text{UPT} - \text{APT}$$

Organska frakcija partikulatne tvari (sadržaj organske u ukupnoj partikulatnoj) izračunavala se prema formuli (Wong i Cheung, 2001):

$$f = \text{OPT} / \text{UPT}$$

Za statističku obradu podataka izračunane su srednje mjesečne vrijednosti svih mjerenih komponenti partikulatne tvari.

2.3.2. Granulometrijska analiza

Granulometrijski sastav svih uzoraka određen je kombiniranom metodom mokrog sijanja (za čestice > 0,063 mm) i sedigrafa (za čestice < 0,063 mm).

Od početne količine svakog uzorka izdvojen je poduzorak težine 30-100 g, ovisno o ukupnoj količini uzorka i naoko vidljivim razlikama u veličini zrna (veća količina za krupnozrnastiji sediment i manja količina za sitnozrnastiji sediment).

Svi poduzorci ostavljeni su u posudama sa destiliranom vodom 24 h, kako bi se razmočili i slijepljene nakupine sedimenta razdvojile. Nakon toga uzorci su prosijani kroz niz od sedam standardnih Retsch® ASTM sita od nehrđajućeg čelika uz pomoć tresilice Fritsch Analysette® (Slika 8.) . Promjeri otvora na sitima iznosili su: 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm i 0,063 mm, određeno prema granicama definiranim Wentworth-ovom

(1922) klasifikacijom od sitnog šljunka do vrlo sitnog pijeska. Proces sisanja za svaki je uzorak trajao otprilike oko 30 min uz konstantno ispiranje destiliranom vodom. Zaostale frakcije sedimenta sa svakog sita prebačene su u označene staklene zdjelice, ostavljene da se osuše, potom izvagane i pospremljene u odgovarajući obilježene papirnate vrećice. Ostatak sedimenta, čestice manje od 0,063 mm, koje su tijekom sisanja ispirane destiliranom vodom i sakupljene u obliku suspenzije u staklenim posudama, ostavljene su da se istalože, te je nakon taloženja odvojen višak vode (ostala je debljina stupca vode jednaka debljini sedimenta). Na taj način postignuta je zahtijevana gustoća suspenzije za analizu na sedigrafu.

Prije analize uzoraka na sedigrafu (Slika 9.) analizirana je čista sedimentacijska tekućina (destilirana voda i antikoagulans - natrijev heksametafosfat) čime je dobivena bazna linija – linija koja pokazuje prolaznost odnosno apsorpciju x-zraka u pripremljenoj otopini. Da bi analiza bila valjana, krivulja prolaznosti x-zraka za suspendirani uzorak treba biti 50–70 % bazne linije (Micromeritics, 2002).



Slika 8. Set Retsch® ASTM sita, Geološko-paleontološki zavod PMF-a
Pikelj (2018)



Slika 9. SediGraph 5100 (Micromeritics Instrument Corporation), Geološko-paleontološki zavod PMF-a.
Pikelj (2018)

U suspenziju svakog uzorka dodan je natrijev heksametafosfat u koncentraciji 1 g/l, te je svaka suspenzija dodatno razmućena uz pomoć ultrazvučne kade (3-5 min) kako bi se spriječilo sljepljivanje čestica. Tako pripremljene suspenzije sedimenta su zatim analizirane. Nakon analize frakcija <0,063 mm na sedigrafu, dobiveni podaci spojeni su s podacima dobivenim sijanjem.

Spojeni set podataka za svaki uzorak obrađen je uz pomoć statističkog programa Gradistat VER 6.0 (Blott i Pye, 2001) čime su granulometrijske karakteristike sedimenata statistički opisane.

Maseni udio svake pojedine frakcije dobivene metodom mokrog sijanja i sedigrafa (>4 mm, 2-4 mm, 1-2 mm, 0,5-1 mm, 0,25-0,5 mm, 0,125-0,25 mm, 0,063-0,125 mm, 0,032-0,063 mm, 0,016-0,032 mm, 0,008-0,016 mm, 0,004-0,008 mm, 0,002-0,004 mm, 0,001-0,002 mm i <0,001 mm) izračunat je preko omjera mase frakcije i ukupne mase uzorka upisan je u tablicu programa te je započeta programska (računalna) obrada podataka. Očitavanjem vrijednosti kumulativnih postotaka na granicama između šljunka i pijeska (2 mm), pijeska i praha (0,063 mm) i praha i gline (0,004 mm) (Wentworth, 1922) dobiveni su postoci navedenih frakcija u sedimentu. Prema udjelima navedenih frakcija određen je tip sedimenta

prema Folkovim klasifikacijama (1954) (pomoću trokomponentnih dijagrama), ovisno o prisutnosti šljunka u uzorku.

Neke veličine su izražene sa logaritamskom ϕ vrijednosti da bi se lakše prikazale jako male vrijednosti.

$$\Phi = -\log_2 d \quad d = \text{veličina zrna u milimetrima}$$

Za svaki uzorak su izračunati granulometrijski parametri prema Folk i Ward (1957):

- srednja veličina zrna (M_d): median ili veličina zrna od koje je 50% čestica uzorka veće, a 50% manje.

$$(M_d = \phi 50),$$

- prosječna veličina zrna (M_z): mean ili mean ili aritmetički izračunata prosječna veličina zrna

$$\frac{(\phi 16 + \phi 50 + \phi 84)}{3}$$

- sortiranje (S_o): sorting, koji pokazuje jednoličnost distribucije veličine čestica u sedimentu.

$$S_o = \frac{(\phi 84 - \phi 16)}{4} + \frac{(\phi 95 - \phi 5)}{6,6}$$

- kategorije sortiranosti: <0,35 vrlo dobra, 0,35-0,5 dobra, 0,5-0,71 umjereno dobra, 0,71-1 umjerena, 1-2 slaba, >2 vrlo slaba

- asimetričnost raspodjele (S_k): skewness, koji pokazuje (a) simetričnost distribucije veličine čestica u sedimentu. Može biti pozitivan (prevladavaju krupnije čestice) i negativan (prevladavaju sitnije čestice).

$$S_k = \frac{\phi 16 + \phi 84 - 2\phi 50}{2(\phi 84 - \phi 16)} + \frac{\phi 5 + \phi 95 - 2\phi 50}{2(\phi 95 - \phi 5)}$$

- kategorije asimetričnosti: od -1 do -0,3 vrlo negativno zakošena krivulja, od -0,3 do -0,1 negativno zakošena krivulja, od -0,1 do 0,1 gotovo simetrična krivulja, od 0,1 do 0,29 pozitivno zakošena krivulja, 0,3 do 1 vrlo pozitivno zakošena krivulja

- zaoštrenost krivulje $K_g = \frac{\phi_{95} - \phi_5}{2.44(\phi_{75} - \phi_{25})}$

-kategorije zaoštrenosti: <0,67 vrlo zaravnjena, 0,67-0,9 zaravnjena, 0,9-1,11 srednje zaoštrena, 1,11-1,5 zaoštrena. 1,5-3 vrlo zaoštrena, >3 izuzetno zaoštrena

2.3.3. Rendgenska difrakcijska analiza

Mineralni sastav sedimenta određen je metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRD metoda). Pri analizi uzoraka korišten je difraktometar Philips X' Pert PRO. Uzorci sedimenta su homogenizirani u ahatnom tarioniku, te su stavljeni na staklene nosače.

Ova metoda koristi se za prepoznavanje različitih mineralnih faza na temelju njihovog karakterističnog difrakcijskog uzorka, a zasniva se na primjeni rendgenskog zračenja. Može se reći da je difrakcija interferencijsko pojačanje raspršenog zračenja. Tvari s uređenom kristalnom strukturom funkcioniraju kao optička rešetka za elektromagnetsko zračenje čija je valna duljina bliska duljini njihovih međumrežnih razmaka. Kod rendgenske difrakcije zrake koje padaju na kristal se rasipaju u interakciji s elektronskim omotačem atoma i međusobno interferiraju. Ako je razlika u fazi među zrakama cijeli broj, interferencija je konstruktivna i izlazno zračenje je pojačano, što se događa samo u određenim smjerovima.

Uvjet za rendgensku difrakciju izražen je Braggovom zakonom:

$$n \lambda = 2d_{h,k,l} \sin \Theta$$

Pri tome je:

n - cijeli broj, red zračenja

λ - valna duljina zračenja

$d_{h,k,l}$ - međumrežni razmak hkl tipa mrežnih ravnina

Θ - kut pod kojim zrake padaju na mrežnu ravninu

Iz formule je vidljivo da Braggov zakon opisuje odnos valne duljine zračenja (λ), reda zračenja (n), te međumrežnog razmaka ($d_{h,k,l}$) i kuta upada zraka (Θ).

Valna duljina zračenja je poznata, kao i raspon vrijednosti kuta 2Θ koji se odabire prije početka snimanja uzoraka. Instrument bilježi kut pod kojim dolazi do difrakcije i intenzitet difraktiranog zračenja. S obzirom na to da je valna duljina upadnog rendgenskog

zračenja poznata, moguće je prema jednadžbi izračunati međumrežne razmake na temelju kojih se može odrediti vrsta minerala. Intenziteti difrakcijskih maksimuma proporcionalni su količini pojedinih minerala u uzorku i koriste se u kvantitativnoj analizi.

Međumrežni razmak je važno je obilježje svakog minerala, a na njemu se zasniva i Braggov zakon. Vrste atoma koje grade kristalnu rešetku kao i raspodjela atoma u rešetci određuju veličinu međumrežnog razmaka, te time odredba međumrežnog razmaka omogućava i odredbu različitih faza koje će imati karakteristične difraktograme.

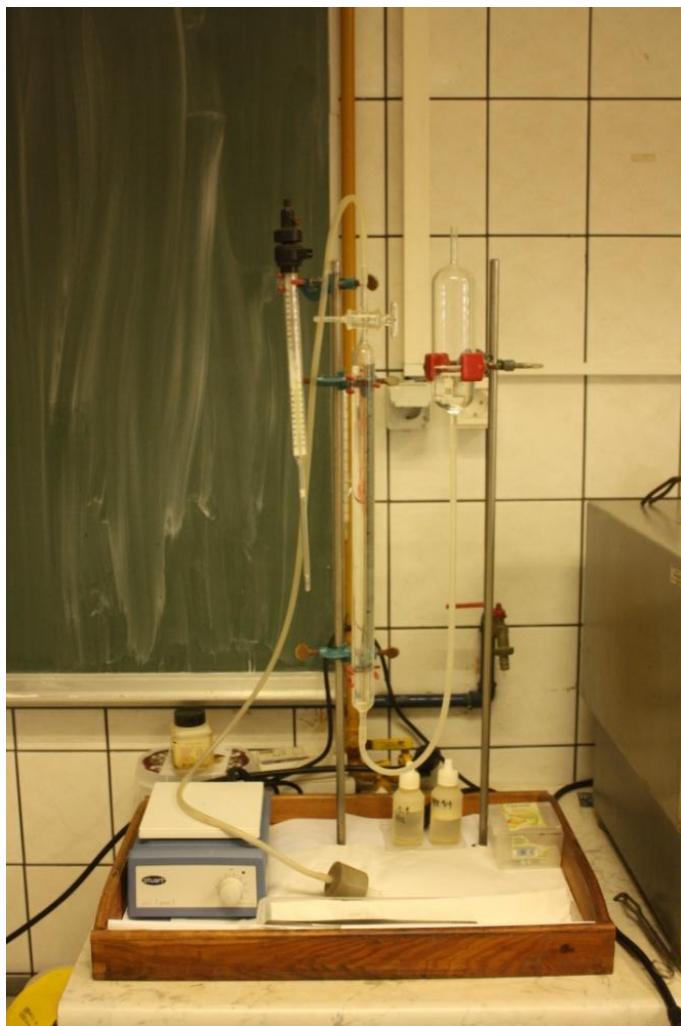
Kao izvor zračenja korištena je bakrena cijev pod naponom od 40 kV; jakost struje je bila 40 mA. Korišteno je Cu $K\alpha_{1,2}$ zračenje valne duljine 1,54060 Å (CuK α zračenje), Tijekom snimanja vrijednost kuta 2Θ kretala se u rasponu 4-65°.

Za interpretaciju difraktograma korišten je računalni program X' Pert HighScore Plus (Internetski izvor 1.). Identifikacija faza je postignuta uspoređivanjem dobivenih podataka (međumrežnih razmaka i relativnih intenziteta) sa standardima.

2.3.4. Određivanje udjela karbonata

Određivanje udjela karbonata napravljeno je na način da su uzorci cjelovitog uzorka zdrobljeni u prah u drobilici Fritsch Pulverisette, te su potom izvagana po dva poduzorka od 300 mg.

Udio karbonata u uzorcima sedimenta određen je volumetrijom plina Scheiblerovom metodom na Scheiblerovoj aparaturi (Slika 10.).



Slika 10. Scheiblerova aparatura za određivanje udjela karbonata, Mineraloško-petrografski zavod PMF-a.
Pikelj (2018)

Metoda se temelji na određivanju volumnog udjela ugljikovog dioksida (CO_2) koji nastaje pri reakciji otapanja karbonata u klorovodičnoj kiselini (HCl). Prije određivanja udjela karbonata u uzorcima sedimenta, napravljeno je mjerenje standarda, odnosno čistog kalcijevog karbonata (CaCO_3). Najprije je dva puta odvagano po 300 mg standarda u male staklene čašice. Svaka od tih čašica pojedinačno je stavljena u Erlenmeyerovu tikvicu zajedno s 5 ml 10 %-tne klorovodične kiseline (u maloj plastičnoj posudici) i malim magnetičem, dobro zatvorena gumenim čepom kako bi se dobio potpuno zatvoreni sustav. Potom je uključena magnetna miješalica i ostavljena raditi kroz 5 min. Prilikom reakcije razvijao se ugljikov dioksid (CO_2) čiji je volumen izmjeren i očitao, te je pomoću formule za izračun dobiven maseni udio karbonata koji je (morao) iznositi $100 \% \pm 1 \%$. Određivanje udjela

karbonata u svakom uzorku sedimenta proveden je na identičan način kao i kod standarda. Pri svakom mjerenju osim očitavanja volumena ugljikovog dioksida, potrebno je bilo očitati još i temperaturu i tlak zraka u prostoriji, pomoću kojih je determiniran faktor $F_{t,p}$ koji se očitava iz tablice (Önorm, 1989), a koji je kasnije bio potreban za izračun masenog udjela karbonata prema formuli:

$$\%CaCO_3 = \frac{ml\ CO_2 \cdot F_{t,p} \cdot 2,274 \cdot 100}{mg(uzorak)}$$

Kako su za standard i za svaki uzorak izvršena po dva mjerenja, kao konačna vrijednost udjela karbonatne komponente uzeta je aritmetička sredina dobivenih rezultata, pri čemu razlika između dva mjerenja nije bila $> 2\%$.

2.3.5. *Organska tvar u sedimentu*

Određivanje partikulatne tvari se obavljalo po metodom žarenja (*Loss of ignition*). Uzorci cjelovitog uzorka su zdrobljeni u prah u drobilici Fritsch Pulverisette, te su potom uzeta po dva poduzorka. Poduzorci su stavljeni u čiste keramičke posudice koje u prethodno izvagane na analitičkoj vagi i izračunata je masa uzoraka prije izgaranja. Posudice su nakon toga stavljene na žarenje 7 sati na 400°C . Žarene posudice su ohlađene i potom izvagane na analitičkoj vagi te je izračunat gubitak mase. Anorganskim dijelom sedimenta se smatra ostatak nakon žarenja. Masa organske tvari je izračunata po formuli:

Organska tvar (g) = ukupna masa uzorka – ostatak sedimenta nakon žarenja

Za statističku obradu podataka izračunane su srednje mjesečne vrijednosti svih mjerenih komponenti partikulatne tvari za pojedini uzorak.

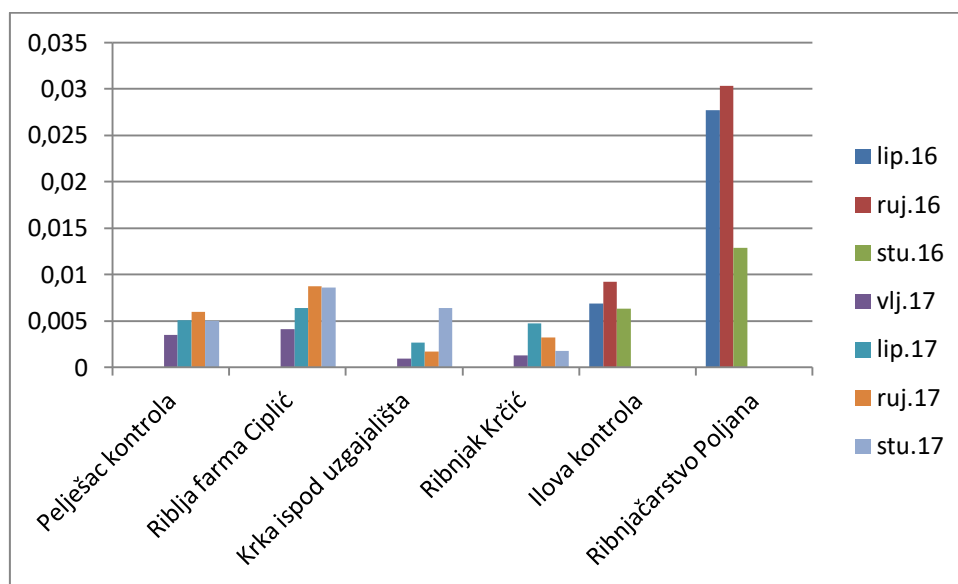
3. Rezultati

3.1. Rezultati analize partikulatne tvari u vodi

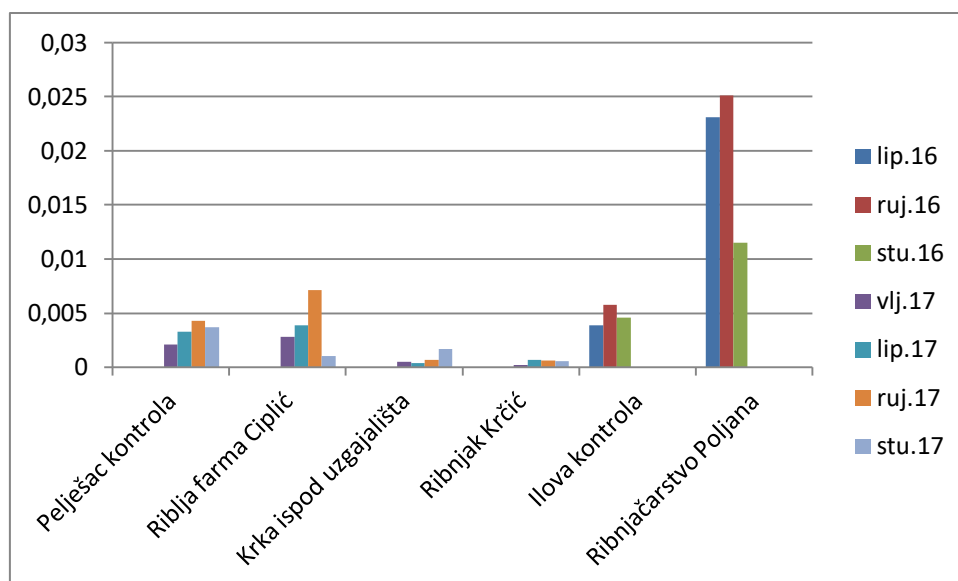
Srednje mjesečne vrijednosti ukupne (UPT), anorganske (APT), organske (OPT) partikulatne tvari i udjela organske tvari u UPT za lokalitete Pelješac i Ilova postupno rastu do rujna, nakon čega je zabilježen pad (Slike 11-14). Iznimka je kontrolna točka na Pelješcu gdje je najviša koncentracija u veljači. Sveukupno su veće koncentracije na uzgajalištima nego na kontrolnim točkama.

Kod Pelješca najveća srednja koncentracija za UPT i APT je utvrđena u rujnu (UPT: 0,00872 g/L, APT:0,007118 g/L), a za OPT i f je u lipnju (OPT:0,00255, f:0,42595) (Slike 11-14). Kontrolna točka na Ilovi i ribnjačarstvo Poljana pokazuju slične rezultate; najviše vrijednosti za UPT, APT i OPT su u rujnu (UPT:0,0303 g/L, APT:0,0251 g/L, OPT:0,0052 g/L), a f je u lipnju (f:0,44).

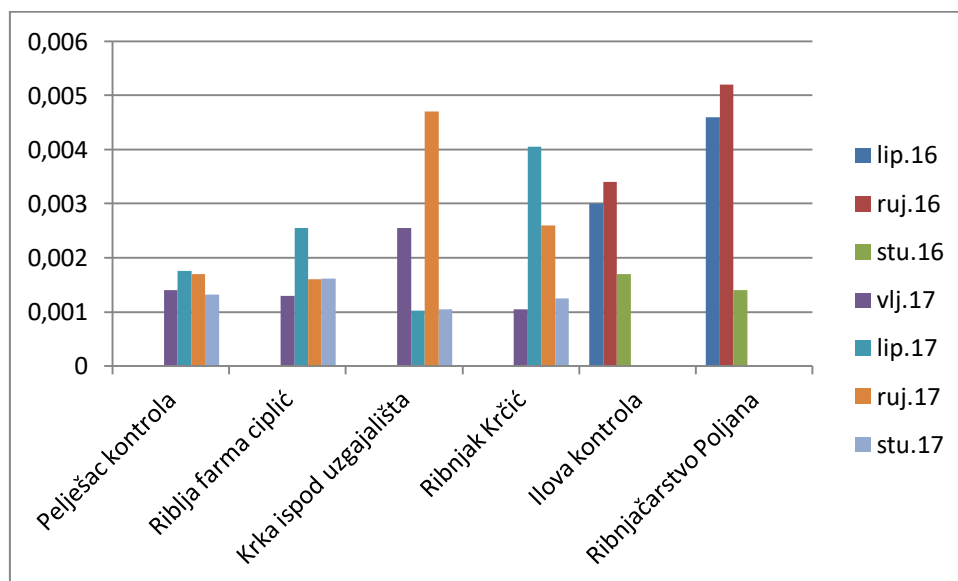
Rijeka Krka pokazuje nešto drugačije rezultate. Koncentracija UPT kod Krka ispod uzgajališta raste u lipnju i studenom, dok je na ribnjaku Krčić najviša koncentracija u lipnju. (Slika 11.). Za APT i OPT u Ribnjaku Krčić je najveća koncentracija u lipnju, a na kontrolnoj točki u studenom i rujnu. Vrijednost varijable f je najviša u lipnju. (Slike 12-14).



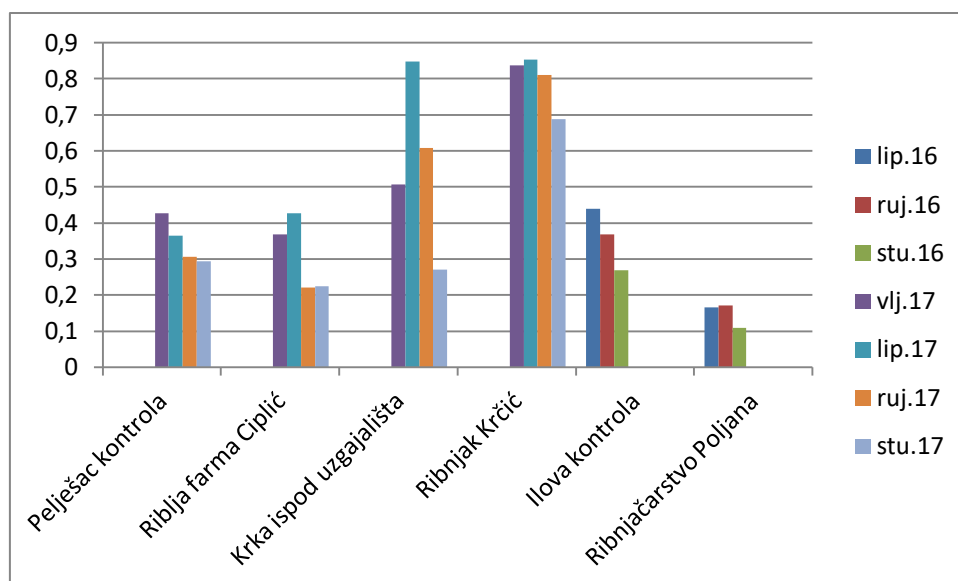
Slika 11. Koncentracija (g/L) ukupne partikulatne tvari (UPT) u uzorcima vode na uzgajalištima i kontrolnim postajama od lipnja 2016. do studenog 2017.



Slika 12. Koncentracija (g/L) anorganske partikulatne tvari (APT) u uzorcima vode na uzgajalištima i kontrolnim postajama od lipnja 2016. do studenog 2017.



Slika 13. Koncentracija (g/L) organske partikulatne tvari (OPT) u uzorcima vode na uzgajalištima i kontrolnim postajama od lipnja 2016. do studenog 2017.



Slika 14. Organska frakcija partikulatne tvari (f) u uzorcima vode na uzgajalištima i kontrolnim postajama od lipnja 2016. do studenog 2017.

3.2. Rezultati granulometrijske analize

Na temelju granulometrijske analize za svaki uzorak sedimenti su klasificirani s obzirom na udio šljunka, pijeska i mulja, odnosno gline i silta u mulju. Također su dobiveni granulometrijski parametri: srednja veličina zrna, prosječna veličina zrna, sortiranje sedimenta, asimetričnost raspodjele i zaoštrenost krivulje. Skupni podaci prikazani su u Tablici 1.

Od 7 uzoraka sedimenta s Krke 5 ih je okarakterizirano kao pjeskoviti šljunak, dok je uzorak Krka ispod uzgajališta 2.mj./2017.g. blago šljunkoviti pijesak, a Ribnjak Krčić 6.mj./2017.g. šljunkovito muljeviti pijesak. Uzorci s Pelješca pokazuju slične rezultate kao i Krka. Četiri uzorka su opisana kao pjeskoviti šljunak (Pelješac kontrola 2.mj./2017.g., Pelješac kontrola 6.mj./2017.g., Pelješac kontrola 11.mj./2017.g. i Riblja farma Ciplić 11.mj./2017.g.), 3 kao šljunkoviti pijesak (Pelješac kontrola 9.mj./2017.g., Riblja farma Ciplić 2.mj./2017.g. i Riblja farma Ciplić 6.mj./2017.g.), a uzorak Riblja farma Ciplić 9.mj./2017.g. je opisan kao muljeviti šljunak. U uzorcima sa kontrolne točke Ilova prevladava pjeskoviti mulj, osim uzorka Ilova kontrola 9.mj./2016.g. koji je opisan kao mulj. Rezultati uzoraka sa ribnjačarstva Poljana su okarakterizirani kao muljeviti šljunak, opet sa iznimkom ribnjačarstvo Poljana 9.mj./2016.g. koji se šljunkoviti mulj.

Srednja veličina zrna (Md) u sedimentima sa Krke je u rasponu od 0,1918 do 2,4557, s prosjekom od 1,4429 mm. Uzorci sa uzgajališta (osim Ribnjak Krčić 9.mj./2017.g.) pokazuju veći Md nego uzorci ispod uzgajališta. Kod uzoraka sa Pelješca sedimenti sa kontrolne točke imaju veći Md nego uzorci sa Riblje farme Ciplić. Raspon Md je od 0,01598 do 2,5373, sa srednjom vrijednošću 1,277. Sediment sa Ilove, odnosno ribnjačarstva Poljana pokazuje različit rezultat naspram Krke i Pelješca, tj Md je veći na ribnjačarstvu Poljana. Rezultati su u rasponu od 0,003078 do 4,39, a srednja vrijednost je 0,778.

Prosječna veličina zrna (Mz) pokazuje očekivano slične rezultate kao i Md. Kod Krke raspon je od 0,2027 do 1,7498 mm sa prosjekom od 1,0464 mm. Kao i kod Md, uzorci sa uzgajališta pokazuju veći Mz (osim Ribnjak Krčić 6.mj./2017.g.). Kod uzoraka sa Pelješca, oni sa kontrolne točke pokazuju veću vrijednost nego uzorci uzeti ispod uzgajališta. Rezultati su u rasponu od 0,004525 do 2,0962, sa srednjom vrijednosti 1,143. Rezultati za Mz sa Ilove, odgovaraju rezultatima Md, odnosno rezultati uzoraka uzetih sa ribnjačarstva Poljana imaju veću vrijednost od onih uzetih sa Ilove kontrole. Mz je od 0,007346 do 0,6317, s prosjekom 0,148.

Sortiranost (So) sedimenata uzetih na rijeci Krki je slična kod svih sedimenata, sortiranost je vrlo slaba do umjerena. Vrlo slaba je kod uzoraka sa uzgajališta, a slaba je kod uzoraka iz rijeke. Iznimka je Krka ispod uzgajališta 9.mj./2017.g. gdje je sortiranost umjerena. Izračunate vrijednosti se kreću od 0,766 do 2,162, sa prosječnom vrijednošću 1,82. Kod uzoraka uzetih na Pelješcu sortiranost je slaba i izračunate vrijednosti se kreću od 1,47 do 5,156 sa prosječnom vrijednošću 2,1. Uzorci uzeti na Ilova kontrola i ribnjačarstvo Poljana pokazuju vrlo slabu sortiranost sa rasponom vrijednosti od 2,125 do 4,846 s prosjekom 3,55.

Koeficijent asimetričnosti (Sk) uzoraka Krke je u rasponu od -0,45 do 0,744, sa prosjekom od 0,085 što spada u gotovo simetričnu podjelu (Folk i Ward, 1957). Uzorci ne pokazuju nikakvu pravilnost i koeficijenti asimetričnosti su jako različiti. Pozitivne vrijednosti pokazuju uzorci Krka ispod uzgajališta 9.mj./2017.g., Ribnjak Krčić 6.mj./2017.g. i Ribnjak Krčić 11.mj./2017.g., a negativne vrijednosti uzorci Krka ispod uzgajališta 6.mj./2017.g. i Ribnjak Krčić 9.mj./2017.g., dok ostali uzorci pokazuju gotovo simetričnu podjelu. Uzorci sedimenta sa Pelješca također su dosta nepravilni stoga su i koeficijenti asimetričnosti raznoliki. Gotovo simetričnu krivulju pokazuju uzorci Pelješac kontrola 9.mj./2017.g. i Riblja farma Ciplić 6.mj./2017.g. i 11.mj./2017.g.. Pozitivne vrijednosti su kod uzoraka Pelješac kontrola 6.mj./2017.g. i 11.mj./2017.g. i Riblja farma Ciplić 2.mj./2017.g.. Uzorak Pelješac kontrola 2.mj./2017.g. ima vrlo pozitivnu krivulju, a uzorak Riblja farma Ciplić 9.mj./2017.g. vrlo negativnu krivulju. Rezultati su u rasponu od -0,325 do 0,357 sa srednjom vrijednosti

0,118. Sk sedimenta sa Ilove kontrola, odnosno ribnjačarstva Poljana su od -0,214 do 0,878 sa prosjekom 0,078. Negativno zakošenu krivulju imaju uzorci Ilova kontrola 9.mj./2016.g. i 11.mj./2016.g. te ribnjačarstvo Poljana 9.mj./2016.g.. Uzorak Ilova kontrola 6.mj./2016.g. pokazuje gotovo simetričnu krivulju, dok uzorci ribnjačarstvo Poljana 6.mj./2016.g. i 11.mj./2016.g. imaju vrlo pozitivne odnosno pozitivne vrijednosti.

Vrijednosti koeficijenta zaoštrenosti krivulje (Kg) kod Krke kreću se od 0,526 do 1,34, s prosjekom 0,785, što spada u zaravnjene krivulje (Folk i Ward, 1957). Zaoštrenost krivulje je jedna od mjera sortirivosti, pa će Kg biti veći ukoliko u sedimentu prevladava jedna frakcija. Uzorci Krka ispod uzgajališta 2.mj./2017.g. i Ribnjak Krčić 6.mj./2017.g. spadaju pod zaoštrenu krivulju dok ostali uzorci spadaju pod vrlo zaravnjene krivulje (Folk i Ward, 1957). Kod uzoraka sa Pelješca svi spadaju pod srednje zaoštrenu krivulju, osim uzoraka Pelješac kontrola 6.mj./2017.g. i 11.mj./2017.g. koji su zaravnjene krivulje i uzorak Riblja farma Ciplić 9.mj./2017.g. koji spada pod vrlo zaravnjene krivulje (Folk i Ward, 1957). Rezultati su u rasponu od 0,498 do 1,093 sa srednjom vrijednosti 0,9. Rezultati Kg sa Ilova kontrola i ribnjačarstva Poljana pokazuju pravilnost, pa svi uzorci, osim ribnjačarstva Poljana 11.mj./2016.g. koje je spada pod vrlo zaravnjena krivulja, spadaju pod zaravnjene krivulje (Folk i Ward, 1957). Vrijednosti su u rasponu od 0,625 do 0,732 sa prosjekom 0,686.

Tablica 1. Rezultati granulometrijske analize u uzorcima sedimenta na uzgajalištima i kontrolnim postajama od lipnja 2016. do studenog 2017. Md- srednja veličina zrna, Mz- prosječna veličina zrna, So- sortirivost, Sk- koeficijent asimetričnosti, Kg- koeficijent zaoštrenosti krivulje.

Uzorak	Šljunak %	Pijesak %	Mulj %	Prah %	Glina %	Md (mm)	Mz (mm)	So (φ)	Sk (φ)	Kg (φ)	Tip sedimenta
Krka (ispod uzgajališta) 2.mj./2017.g.	0,5	96,4	3,1	3,1	0	0,19	0,20	0,77	-0,05	1,17	Blago šljunkoviti pijesak
Krka (ispod uzgajališta) 6.mj./2017.g.	32,8	66,2	1	1	0	0,55	0,91	1,90	-0,49	0,63	Pjeskoviti šljunak
Krka (ispod uzgajališta) 9.mj./2017.g.	54,1	44,2	1,7	1,7	0	2,46	1,74	1,84	0,39	0,66	Pjeskoviti šljunak

Krka (ispod uzgajališta) 11.mj./2017.g.	40	58,5	1,4	1,4	0	1,06	1,16	1,91	-0,04	0,63	Pjeskoviti šljunak
Ribnjak Krčić 6.mj./2017.g.	21,2	70,1	8,7	8,7	0	1,09	0,81	2,03	0,42	1,34	Šljunkovito muljeviti pijesak
Ribnjak Krčić 9.mj./2017.g.	35,8	62,8	1,4	1,4	0	0,43	0,76	2,13	-0,45	0,54	Pjeskoviti šljunak
Ribnjak Krčić 11.mj./2017.g.	56,7	41,6	1,7	1,7	0	4,32	1,75	2,16	0,74	0,53	Pjeskoviti šljunak
Pelješac (kontrola) 2.mj./2017.g.	56	39,7	4,3	4,3	0	2,54	2,1	1,69	0,36	0,98	Pjeskoviti šljunak
Pelješac (kontrola) 6.mj./2017.g.	50,2	46,8	3	3	0	2,02	1,7	1,82	0,26	0,75	Pjeskoviti šljunak
Pelješac (kontrola) 9.mj./2017.g.	14,2	82,6	3,2	3,2	0	0,74	0,73	1,47	0,001	1,03	Šljunkoviti pijesak
Pelješac (kontrola) 11.mj./2017.g.	50,3	47,4	2,3	2,3	0	2,04	1,93	1,58	0,16	0,74	Pjeskoviti šljunak
Riblja farma Ciplič 2.mj./2017.g.	12,6	81,6	5,8	5,8	0	0,73	0,64	1,73	0,23	1,09	Šljunkoviti pijesak
Riblja farma Ciplič 6.mj./2017.g.	9,7	85,6	4,8	4,8	0	0,59	0,57	1,63	0,1	1,05	Šljunkoviti pijesak
Riblja farma Ciplič 9.mj./2017.g.	35,9	10,9	53,1	28	25,1	0,02	0,005	5,16	-0,33	0,5	Muljeviti šljunak
Riblja farma Ciplič 11.mj./2017.g.	41	55	4	4	0	1,54	1,48	1,7	0,16	1,03	Pjeskoviti šljunak
Ilova	0	13,1	86,8	52,4	34,4	0,006	0,007	2,71	-0,05	0,7	Pjeskoviti

(kontrola) 6mj./2016.g.											mulj
Ilova (kontrola) 9mj./2016.g.	0	2,2	97,8	56,7	41,1	0,003	0,008	2,13	-0,17	0,68	Mulj
Ilova (kontrola) 11mj./2016.g.	0	12,4	87,5	49,3	38,2	0,005	0,008	2,7	-0,16	0,7	Pjeskoviti mulj
Poljana (ribnjačarstvo) 6mj./2016.g.	61,8	10,6	29,4	19,7	7,9	4,39	0,63	4,33	0,88	0,73	Muljeviti šljunak
Poljana (ribnjačarstvo) 9mj./2016.g.	22,5	19	58,5	41,1	17,4	0,03	0,058	4,85	-0,21	0,68	Šljunčani mulj
Poljana (ribnjačarstvo) 11mj./2016.g.	39,2	15,3	45,5	34,1	11,4	0,24	0,17	4,61	0,19	0,63	Muljeviti šljunak

3.3. Rezultati analize rendgenske difrakcije

Uzorci sedimenta obrađeni metodom rendgenske difrakcije su pokazali da nema bitnih promjena u mineralnom sastavu sedimenta tijekom sezona. Stoga se daje sveukupni mineralni sastav prema mjestu uzorkovanja.

U uzorcima sa lokaliteta Krka ispod uzgajališta dominiraju karbonati (kalcit i dolomit), sa manjim udjelom kvarca, a pronađen je i aluminij. Slične rezultate pokazuje i sediment sa Ribnjaka Krčić, gdje su također dominantni kalcit i dolomit, sa manjim udjelom kvarca, ali u ovim uzorcima nije pronađen aluminij.

U sedimentima sa Pelješca dominira kalcit i magnezijem bogati kalcit. U uzorcima sa Riblje farme Ciplić još je pronađen i aluminij, a u uzorcima sa kontrolne točke aragonit.

Kod kontrolne točke na rijeci Ilovi mineral koji dominira je kvarc, a pronađeni su još i tinjac, (muskovit), plagioklas, u manjoj mjeri minerali glina iz skupine kaolina, te feldspati.

Uzorci sa ribnjačarstva Poljana pokazuju slične rezultate. Dominantan mineral je kvarc uz njega se pojavljuje tinjac (muskovit), plagioklas, u manjoj mjeri minerali glina iz skupine kaolina, te feldspati, dolomit i kalcit.

3.4. Rezultati analize udjela karbonata

Rezultati su pokazali da se sedimenti uzorkovani na različitim lokacijama razlikuju u zastupljenosti karbonata. Najmanje karbonata sadrži sediment uzorkovan na rijeci Ilovi, odnosno na ribnjačarstvu Poljana io to u rasponu od 0 - 46,57 %. Karbonati su bili nešto zastupljeniji na ribnjačarstvu Poljana, dok u rijeci Ilovi u dva uzorka nisu bili uopće identificirani (Tablica 2).

Tablica 2. Rezultati određivanja udjela karbonata u uzorcima sedimenta na uzgajalištima i kontrolnim postajama od lipnja 2016. do studenog 2017.

Uzorak	% CaCo ₃
CaCo ₃	100,1
Krka (ispod uzgajališta) 2.mj./2017.g.	95,32
Krka (ispod uzgajališta) 6.mj./2017.g.	88,68
Krka (ispod uzgajališta) 9.mj./2017.g.	90,98
Krka (ispod uzgajališta) 11.mj./2017.g.	91,7
Ribnjak Krčić 6.mj./2017.g.	97,33
Ribnjak Krčić 9.mj./2017.g.	77,57
Ribnjak Krčić 11.mj./2017.g.	81,65
Pelješac (kontrola) 2.mj./2017.g.	92,17
Pelješac (kontrola) 6.mj./2017.g.	95,47
Pelješac (kontrola) 9.mj./2017.g.	95,33
Pelješac (kontrola) 11.mj./2017.g.	90,2

Riblja farma Ciplić	95,2
2.mj./2017.g.	
Riblja farma Ciplić	92,9
6.mj./2017.g.	
Riblja farma Ciplić	56,33
9.mj./2017.g.	
Riblja farma Ciplić	94,52
11.mj./2017.g.	
Ilova (kontrola) 6mj./2016.g.	0
Ilova (kontrola) 9mj./2016.g.	6,17
Ilova (kontrola) 11mj./2016.g.	0
Poljana (ribnjačarstvo) 6mj./2016.g.	18,53
Poljana (ribnjačarstvo) 9mj./2016.g.	23,03
Poljana (ribnjačarstvo) 11mj./2016.g.	46,57

Ostali sedimenti pokazuju puno veći udio karbonata: raspon na oba lokaliteta na rijeci Krki je 77,57 - 97,33 %, dok je na Pelješcu 90,2 - 95,47 % (iznimka je uzorak s uzgajališta Ciplić u rujnu gdje u sedimentu određeno 56,33 % karbonata).

Rezultati su pokazali da se sedimenti s uzgajališta i kontrolne točke kod uzoraka sa Pelješca i Krke ne razlikuju previše u udjelu karbonata.

3.5. Rezultati analize organske tvari u sedimentu

Kod uzoraka s Pelješca najveći udio organske tvari je utvrđena na uzgajalištu u veljači (11,49 %), a najniža na Ribljoj farmi Ciplić u studenom (2,85 %) (Tablica 3.). Srednji udjeli organske tvari s postaje Pelješac kontrola postupno opadaju od veljače (5,96 %) do ljetnog razdoblja kada su zabilježeni najniži udjeli (3,77 i 3,28 %) za tu lokaciju. Nakon ljeta udjeli organske tvari u sedimentu opet rastu, da bi u studenom utvrđeni udio bio 8,18 %.

Uzorci s Krke nisu pokazali značajnu sezonsku varijabilnost. Najveći udio je na Ribnjaku Krčić bio u lipnju (4,19 %), a najmanja ispod uzgajališta u lipnju (1,08 %). Uzorci s Ribnjaka Krčić su pokazali veće udjele od uzoraka uzetih nizvodno od uzgajališta u svim sezonama.

Rijeka Ilova i ribnjačarstvo Poljana pokazuju suprotne rezultate od onih sa rijeke Krke. Kod uzoraka s kontrolne točke Ilova su utvrđeni veći udjeli nego na ribnjačarstvu Poljana. Najveći udio organske tvari na kontrolnoj točki Ilova je bio u studenom (6,84 %), a najniži u lipnju (5,72 %), dok je na Ribnjačarstvu Poljana najviši udio u lipnju (4,55 %), a najniži u studenom (3,87 %).

Srednje vrijednosti postotka organske tvari na Ilova kontrola rastu od ljetnih mjeseci do studeni, dok na ribnjačarstvu Poljana opadaju.

Tablica 3. Rezultati određivanja organske tvari u sedimentu u uzorcima vode na uzgajalištima i kontrolnim postajama od lipnja 2016. do studenog 2017.

Uzorak	Udio organske tvari %
Krka (ispod uzgajališta) 2.mj./2017.g.	1,8
Krka (ispod uzgajališta) 6.mj./2017.g.	1,08
Krka (ispod uzgajališta) 9.mj./2017.g.	1,49
Krka (ispod uzgajališta) 11.mj./2017.g.	1,39
Ribnjak Krčić 6.mj./2017.g.	4,19
Ribnjak Krčić 9.mj./2017.g.	4,07
Ribnjak Krčić 11.mj./2017.g.	4,05
Pelješac (kontrola) 2.mj./2017.g.	5,96

Pelješac (kontrola) 6.mj./2017.g.	3,77
Pelješac (kontrola) 9.mj./2017.g.	3,28
Pelješac (kontrola) 11.mj./2017.g.	8,18
Riblja farma Ciplič 2.mj./2017.g.	11,49
Riblja farma Ciplič 6.mj./2017.g.	3,67
Riblja farma Ciplič 9.mj./2017.g.	4,73
Riblja farma Ciplič 11.mj./2017.g.	2,85
Ilova (kontrola) 6mj./2016.g.	5,72
Ilova (kontrola) 9mj./2016.g.	6,55
Ilova (kontrola) 11mj./2016.g.	6,84
Poljana(ribnjačarstvo) 6mj./2016.g.	4,55
Poljana(ribnjačarstvo) 9mj./2016.g.	4,32
Poljana(ribnjačarstvo) 11mj./2016.g.	3,87

4. Rasprava

Ciljevi ovog diplomskog rada bili su: odrediti udjele organske tvari u vodenom stupcu i sedimentu te interpretirati sezonske promjene tih udjela, usporediti potencijalno negativni učinak kaveznog uzgoja morske ribe s učincima dva slatkovodna uzgajališta, definirati one karakteristike sedimenta koje bi mogle imati utjecaj na koncentraciju organske tvari, te povezati dobivene rezultate sa postojećim podacima o hidrodinamici vode na lokalitetima.

4.1. Organska tvar u vodi

Primijećene su sezonske varijacije za organsku tvar u vodi na svim postajama uzorkovanja (Slika 13.).

Udjeli organske partikulatne tvari za sve postaje uzorkovanja su bile najveće u ljetnim mjesecima (lipanj i rujan). Povećanu koncentraciju organske tvari možemo povezati sa povećanom temperaturom vode. Viša temperatura utječe na višu stopu hranjenja, brži metabolizam organizama i njihovu veću aktivnost (Handeland i sur., 2008), kako na uzgajalištu tako i na kontrolnim točkama (Bogut, 2006). Temperatura vode koja je na gornjoj granici optimuma za pojedinu vrstu ubrzava metaboličke procese, koji zatim zahtijevaju više energije, te se povećava unos hrane.

Feces i nepojedena hrana se razgrađuju u vodi te kao produkt razgradnje bjelančevina iz njih nastaje amonijak, koji se otapa u vodenom stupcu. Ribe u ljetnim razdobljima zbog povećanog hranjenja izlučuju više amonijaka. U prisutstvu kisika i bakterija (*Nitrosomonas*, *Nitrosphira*, *Nitrobacter*) amonijak se pretvara u nitrit, a nitrit u nitrat. Svi ovi procesi razgradnje, kao i disanje riba, u toplijem periodu dovode do povećanja ugljikovog-dioksida (CO₂) u vodi. Primarna produkcija transformacijom mineralnih soli u ugljikohidrate, uz prisutnost svjetla daje energiju potrebnu za razvitak vodenog bilja, u prvom redu fitoplanktona (Bogut, 2006). Kako primarna produkcija ovisi o količini dostupnih hranjivih tvari, njen intenzitet će biti veći kada je u vodi više hranjivih soli.

Povećana primarna produkcija uzrokuje povećanje abudancije fitoplanktona i zooplanktona. Fitoplankton je primarni proizvođač koji provodi fotosintezu kojom se proizvodi dodatna organska tvar (Kyewalyanga, 2012). Prirodan rast fitoplanktona i zooplanktona je sezonska i doživljava svoj maksimum u ljeto (Hebel i sur., 2001; Kurihara i

sur, 2018). U isto vrijeme je najveća koncentracija organske tvari u vodi i dolazi do povećanja abudancije fitoplanktona i zooplanktona čime se dodatno povećava organsko opterećenje vode. U rijekama do povećane abudancije fitoplanktona dolazi zbog dotoka nutrijenata. Dostupnost nutrijenata (posebno dušika i fosfora) je jedan od primarnih faktora koji kontroliraju distribuciju fitoplanktona (Kyewalyanga, 2012).

Na Pelješcu nema velike razlike u koncentraciji organske tvari u vodi, niti na kontrolnoj točki niti na uzgajalištu, što je vjerojatno rezultat dobrog upravljanja uzgajalištem. Dobra proizvodna praksa značajno smanjuje negativne utjecaje na kvalitetu vode. Jedan od uzroka nešto više koncentracije organske tvari na Ribljoj farmi Ciplič moglo bi biti i strujanje vode. Uvala Kabli, u kojoj se nalazi Riblja farma Ciplič je puno zatvorenija od kontrolne točke, koja je direktno izložena strujama (Bender, 2018). Također iz rezultata može se vidjeti da je u ljetnim mjesecima veća koncentracija organske tvari u vodi (Slika 13.), što se, osim s povećanim hranjenjem, temperaturom i abudancijom fitoplanktona, može povezati i s blizinama plaže u vrijeme turističke sezone, kada radi povećanog broja kupaca i općenito posjetitelja na obali može doći do opterećenja morske vode organskom tvari.

Kod Krke je primijećeno da je veća koncentracija organske tvari (Slika 13.) u ljetnim mjesecima što se također može povezati s povećanom temperaturom i hranjenjem. Također je vidljivo (Slika 13.) da nema velike razlike između organske tvari na Ribnjaku Krčić i na kontrolnoj točki ispod uzgajališta, što bi također mogao biti rezultat dobre proizvodne prakse. Što se tiče Ribnjačarstva Poljana i rijeke Ilove, veće su udjele organske tvari u vodi pokazali uzorci s uzgajališta, što se također, kao u prethodnim primjerima može povezati sa povećanim temperaturama, hranjenjem i aktivnosti riba u ljetnim mjesecima.

Za slatkovodna uzgajališta kao što su Ribnjak Krčić i Ribnjačarstvo Poljana ljeti može biti značajno smanjena izmjena vode, ako uopće i postoji, što također može pridonijeti koncentraciji organske tvari. S obzirom da su uzorci vode sakupljeni tijekom 2016. i 2017. godine kada su zabilježeni brojni temperaturni ekstremi (Internetski izvor 8), vrlo je lako moguće da je smanjena izmjena vode u riječnim sustavima utjecala na kontrolu organske tvari.

4.2. Organska tvar u sedimentu

Rezultati sa rijeke Krke pokazuju očekivane udjele, odnosno to da je udio organske tvari nešto je veći u Ribnjaku Krčić (Tablica 3.). Uzrok tome može biti smanjeni protok vode u odnosu na kontrolnu točku u kombinaciji sa samim produktima uzgajališta, kao što su feces i nepojedena hrana.

Generalno, udjeli organske tvari u uzorcima s rijeke Krke (kontrolna točka i ribnjak Krčić) su niski. Takvi rezultati se mogu povezati s karakteristikama sedimenta, o čemu se raspravlja u narednim poglavljima.

Udjeli organske tvari na Pelješcu su od 2,85 do 8,18 % što odgovara dosadašnjim istraživanjima na području južnog i srednjeg (0,55 do 8,72 %) Jadrana (Matijević i sur., 2008a, b). Iznimka je rezultat sa Riblje farme Ciplic u veljači gdje je udio organske tvari 11,49 %. Ovakav rezultat mogao bi imati nekoliko uzroka. Prvi i možda značajniji je utjecaj rijeke Neretve. Ona je alogena rijeka koja je u svom donjem toku izgradila deltu. Područje delte Neretve kao močvarni prostor samo po sebi je izvor organske tvari (Jurina i sur., 2015). Pored toga, delta Neretve je područje intenzivne poljoprivrede, u kojem su također prisutne turističke i prometne aktivnosti. Takav antropogeni pritisak zajedno s prirodnim karakteristikama (donos suspendiranog materijala iz zaleđa) ima značajan utjecaj, kako u području Neretvanskog kanala, tako i do neke mjere u području Malog mora (Jurina i sur., 2015) u kojem se nalaze riblja farma Ciplic i kontrolna točka. Taj utjecaj je naročito vidljiv tijekom kraja zime (veljača) i u jesen (studeni), kad su protoci Neretve općenito viši. Drugi utjecaj na istraživano područje može imati neadekvatno izgrađen kanalizacijski sustav, odnosno istjecanje otpadnih voda (kanalizacijskih, oborinskih i sl.).

Što se tiče kontrolne točke na rijeci Ilovi, raspon od 5,72-6,84 % organske tvari u sedimentu nije pokazao značajne sezonske varijacije organske tvari u sedimentu. Slični rezultati, ali nešto niže koncentracije dobivene su i za Ribnjačarstvo Poljana (3,87-4,55 %). Općenito, udjeli organske tvari u sedimentu na oba lokaliteta su neočekivano niski, s obzirom da je riječ o kontinentalnoj rijeci sa značajnom količinom suspendirane tvari (Sl.12-14). Međutim, činjenica koja se često zanemaruje pri određivanju organske tvari u sedimentu jest sama priroda sedimenta, o čemu se diskutira u idućem poglavlju.

4.3. Odnos udjela organske tvari u sedimentu s udjelom karbonata, veličinom zrna i mineralnim sastavom

Sediment rijeke Krke i ribnjaka Krčić su u najvećoj mjeri terigeni karbonati (77,57-97,33 %), od kojih dominiraju kalcit i dolomit. Ovakav sastav je u skladu s okolnim prostorom, a radi se o krškom tipu reljefa, kojeg izgrađuju dolomiti trijasa (T_2^{2-3}), vapnenci i dolomiti donje jure (J_1), te debeloslojni vapnenci i dolomiti srednje jure (J_2) (HGI, 2009a, b). Prema dobivenim rezultatima manji dio sedimenta u rijeci i ribnjaku čini kvarc, čije porijeklo može biti iz holocenskih deluvijalno proluvijalnih (b-aQ2) i aluvijalnih (b-aQ2) naslaga (HGI, 2009a, b). Pronađeni aluminij je vjerojatno odraz nosača praškastog uzorka. Sediment s oba lokaliteta je krupnozrnast (pjeskoviti šljunci i šljunkoviti pijesci), s izrazito malim količinama materijala u frakcijama praha i gline (prah: 1 do 8,7 %; glina: uglavnom 0 %). Prema rezultatima granulometrije, određivanja udjela karbonata i analize mineralnog sastava je bilo očekivano da udio organske tvari neće biti velik. Razlog tome jest činjenica da veći udio minerala u najsitnijoj frakciji čine karbonati, kvarc, feldspati i drugi minerali, dok izostanak minerala glina, znači da će u sedimentu biti manji udio organske, kao i drugih tvari poput metala, a koje se lako vežu na minerale glina (Jurina i sur., 2015; Pikelj i sur. 2016; Vdović i Juračić, 1993). U uzorcima s Ribnjaka Krčić je pronađena nešto veća koncentracija organske tvari u odnosu na kontrolnu točku u rijeci (Krka ispod uzgajališta: 1,08 do 1,49 %, Ribnjak Krčić: 4,05 do 4,19 %). To može biti posljedica manjenog protoka u ribnjaku, nedovoljnog za resuspenziju i odnošenje, odnosno ispiranje suvišaka organske tvari generirane u ribnjaku.

Kao i kod rijeke Krke, u sedimentu uzorkovanom na kontrolnoj točki na Pelješcu i na Ribljoj farmi Ciplic pronađen je veliki udio karbonata (od 90,2 do 95,47 %, sa iznimkom 56,2 % na Ribljoj farmi Ciplic u rujnu). U sedimentu dominiraju kalcit, aragonit i magnezijev kalcit, što ukazuje da je karbonatna frakcija sedimenta dominantno sastavljena od biogenih ostataka. Velik udio karbonata ujedno znači i da se ne očekuje puno minerala glina, što su naknadno pokazali i rezultati određivanja mineralnog sastava. Ovakav mineralni sastav je tipičan za morski sediment istočne strane Jadranskog mora: sve tri mineralne faze odraz su biogene karbonatne produkcije karakteristične za umjerene šelfove (Pikelj i sur., 2009; Pikelj, 2010; Puh i Pikelj, 2012). Detektirani aluminij je odraz nosača uzorka difraktometra za prah. Iznimka na Ribljoj farmi Ciplic je uzorak sakupljen u rujnu kad je pronađen značajno veći udio čestica u frakciji gline (25,1 %). U istom uzorku je udio karbonata bio značajno niži (56,33 %). Ovakvi rezultati su vjerojatno odraz lokalnih varijacija u sastavu sedimenta, pri čemu se na maloj udaljenosti mogu naći vrlo različiti sedimenti, ovisno o morfološkim

karakteristikama dna (pr. morfološka depresija u kojoj se nakuplja sitnozrnastiji materijal) (Pikelj, 2010). Da je riječ o lokalnoj varijaciji granulometrijskog sastava sedimenta ukazuje i gotovo nepromijenjen udio organske tvari (4,73 %), bez pojave minerala glina u sedimentu.

Sediment s kontrolne točke na Pelješcu je srednje-zrnast do krupno-zrnast i slabo sortiran. Uzevši u obzir rezultate granulometrijske analize, rendgenske difrakcije i određivanja udjela karbonata, udio organske tvari (od 2,85 do 8,18 %, iznimka riblja farma Ciplič u veljači, 2017 sa 11,49 %) ne odskakće od rezultata dobivenih na drugim uzgajalištima i lokacijama uzorkovanja sedimenta na otvorenom moru (Matijević i sur., 2008a; b).

Okolni prostor rijeke Ilove i uzgajališta Poljana nalaze se u aluvijalnim naslagama rijeke Ilove (b-aQ2). Ove naslage se sastoje od šljunaka, pijesaka, prahova i gline. Širi prostor s kojeg su spiranjem došle te naslage odgovara močvarnom (b-jblQ1) i kopnenom lesu (a-IQ1) (HGI, 2009a, b). Glavna mineralna faza u lesu čini kvarc, kojeg može biti do 70 %. Dominacija kvarca očita je i u sedimentu rijeke Ilove i ribnjaka Poljana, te se može reći da odražava prirodne uvjete okolnog aluvija. Dio aluvijalnih naslaga porječja Ilove drenira prostor pliokvartarnih klastičnih naslaga (Pl, Q), u kojima s osim kvarca mogu naći proslojci glina. Prema mineralnom sastavu gline su ilitno-kaolinitne, montmorilonitno-kaolinitno-ilitne i muskovitne. Od minerala glina u sedimentu Ilove i Ribnjačarstva Poljana prisutne su gline iz skupine kaolina, te od tinjaca muskovit. Promjenjivi udio karbonata (0-46,57 %) u analiziranim uzorcima mogući je odraz karbonata pretaloženog iz lesa, lokalne autohtone biogene produkcije (školjkaši) ili oboje. Feldspati i plagioklasi identificirani u analiziranom sedimentu mogu biti pretaloženi iz dijela porječja Ilove istočnije od Daruvara i to iz permskih, miocenskih i drugih stijena dreniranog pobrđa. Sediment je sitno-zrnast do srednje-zrnast i vrlo slabo sortiran (Tablica 1). S obzirom na prethodno navedene rezultate određivanja veličine zrna sa značajnim udjelom sitno-zrnaste frakcije bilo je očekivano da će udio organske tvari i u rijeci Ilovi i u Ribnjačarstvu Poljana biti zamjetno veći od dobivenog (raspon od 3,87 do 6,84 % za oba lokaliteta; Tablica 3). Za razliku od lokaliteta na Pelješcu i na Krki, gdje je nizak udio organske tvari povezan sa krupnoćom sedimenta i uglavnom karbonatnim sastavom, kod rijeke Ilove i Ribnjačarstva Poljana glavni razlog dosljedno niskih udjela organske tvari u istraživanom razdoblju odraz je, pretpostavlja se, vrlo mala količina minerala glina u najsitnijim frakcijama sedimenta, u kojima dominiraju kvarc i tinjci.

4.4. Korelacija anorganske i organske partikulatne tvari u vodi

Općenito, uzorci vode s lokaliteta na rijeci Krki i kod Pelješca imaju višu koncentraciju organske u odnosu na anorgansku čestičnu tvar (Sl. 12-14). Suprotno tome, rijeka Ilova ima podjednake koncentracije partikulatne organske tvari i partikulatne anorganske tvari. Mogući uzrok tome su generalne razlike u sustavima taloženja. Naime, rijeka Krka je tipična krška rijeka jadranskog sliva, koja gotovo cijelom dužinom teče kroz krški teren. S obzirom na režim, Krka je bujičava, sa velikim oscilacijama u protoku (5-565 m³/s; Internetski izvor 8). Općenito nosi malo suspendiranog i sitnozrnastog materijala, osim na području utoka rječice Guduče (Prohić i Juračić, 1989).

Što se tiče lokaliteta kod Pelješca, more može biti prilično prozirno, osim kada postoji jači utjecaj rijeke Neretve, osobito za vrijeme većeg vodostaja i jačih zapadnih vjetrova (IOR, 2003). Također na prozirnost mora utječe i primarna produkcija tj. količina fitoplanktona. Kod povećane abudancije fitoplanktona, more je manje prozirno. Utjecaj abudancije fitoplanktona se pogotovo može vidjeti u popodnevним satima, pogotovo ljeti (dnevne oscilacije) (Hebel i sur., 2001). Obale su građene od vodopropusnog vapnenca, pa na ekološke odnose u tom području velikim dijelom utječu i snažni podvodni izvori slatke vode, te veliki donos organske tvari sa kopna (oborinske vode i vrulje)(Internetski izvor: 6). Gotovo sva cirkulacije oborinske vode se odvija podzemno, te se zajedno s vodom iz zaleđa (Popovo polje) ulijeva u zaljev u obliku podvodnih izvora-vrulja (Bahun, 1981). Zbog izrazitog utjecaja slatkih voda, zabilježene su prilično visoke koncentracije hranjivih soli, što uzrokuje visoku fitoplanktonsku i zooplanktonsku produkciju (Buljan i sur., 1973). Povišena abudancija planktona znači ujedno i povećanu koncentraciju partikulatne organske tvari.

Za razliku od rijeke Krke, Ilova je nizinska rijeka malog pada s panonskim kišnim režimom (Čanjevac, 2013), kod kojeg glavnu ulogu u prihrani rijeke vodom ima kišnica. Rijeka ima obično jedan maksimum visoke vode u doba najvećih kiša (jesen) radi čega nerijetko poplavljuje te minimum koji je u srpnju i kolovozu. Radi spiranja i prihranjivanja pritoka uglavnom kišnicom, kod Ilove postoji snažan i kontinuiran donos sitno-zrnastog materijala koji može dugo ostati u suspenziji, što je primijećeno na terenu tijekom čitavog razdoblja uzorkovanja. Preduvjet tome je geološka građa porječja Ilove sklona mehaničkom trošenju (poglavlje 5.3.). Također se na rijeci Ilovi uklanjaju priobalna drvenasta vegetacija (Plantak i sur., 2016) čime se destabilizira obala i povećava erozija (Prosser i sur., 2001). Uklanjanje priobalne vegetacije izrazito utječe i na povećanje temperature vode tijekom ljetnih mjeseci (Pusey i Arthington, 2003). Partikulatnu anorgansku tvar u suspenziji u rijeci

Ilovi u najvećoj mjeri čine tinjci, kvarc, te minerali glina u manjoj mjeri. Sama rijeka je pod velikim antropogenim utjecajem zbog brojnih hidrotehničkih radova, izgradnje ribnjaka i kanala (Plantak i sur., 2016). U isto vrijeme u vodi rijeke Ilove je kontinuirano prisutna značajna količina organske partikulatne tvari, koja velikim dijelom također dolazi s kopna.

Vidljivo više koncentracije (slika. 12) anorganske partikulatne tvari u Ribnjačarstvu Poljana u odnosu na rijeku Ilovu mogao bi biti odraz konstantnog toka rijeke s jedne strane, dok s druge strane, s obzirom da je riječ o uzgajalištu, dio riblje populacije čine i pridnene ribe koje se hrane prebirući po sedimentu. Na taj način podižu sediment, koji u suspenziji može ostati i u najmirnijim uvjetima i više od mjesec dana, što je primijećeno tijekom pripreme sedimenta za analizu sedigrafom.

5. Zaključak

Udjeli organske partikulatne tvari u vodi na svim istraženim lokacijama su bili viši tijekom ljetnih mjeseci zbog više temperature vode, što se može povezati višom stopom hranjenja riba, njihovim bržim metabolizmom i njihovom većom aktivnošću.

Intenzivnije hranjenje ljeti dovodi i do generalnog povišenja koncentracije nutrijenata, koji za posljedicu ima povećanu primarnu produkciju, a koja dodatno povećava udio partikulatne organske tvari u vodenom stupcu.

Udio organske tvari u sedimentu kod kontrolne točke na Krki je općenito vrlo nizak tijekom svih sezona, što je vrlo vjerojatno odraz vrlo krupnog sedimenta s visokim udjelom karbonata. Kod uzgajališta Krčić je sezonska promjena također minimalna, dok su ukupni udjeli nešto viši u odnosu na kontrolnu točku. Uzrok tome bi mogao biti niži protok vode u uzgajalištu u odnosu na rijeku.

Udjeli organske tvari u sedimentu kod Pelješca su općenito niski i u skladu s drugim istraživanjima u istočnom Jadranu. Jedan od razloga tome je priroda sedimenta. Vrlo karbonatni krupno zrnasti sediment je također odlika ostalih dijelova istočne strane Jadranskog mora, s vrlo malim udjelima frakcije gline i minerala glina. Iznimke su povišene koncentracije pronađene u sedimentu uzorkovanom tijekom veljače i studenog, što se dovodi u vezu s utjecajem rijeke Neretve i njenim povišenim protokom na prijelazu iz toplog u hladniji dio godine i obrnuto.

Najneočekivaniji rezultat udjela organske tvari pokazao je sediment rijeke Ilove i ribnjačarstva Poljana, u kojem je njegov raspon bio na razini onih izmjerenih na Jadranu. Kao glavni uzrok smatra se priroda sedimenta. Riječ je o sedimentu u kojem dominira kvarc s drugim pretežito terigenim mineralima, u kojima je izuzetno malo ili nimalo minerala glina. Zamućenost vode rijeke i ribnjaka je tijekom svih terenskih izlazaka bila vidljiva, što ukazuje na sklonost pojačanom mehaničkom trošenju okolnih stijena i sedimenta, dok je sezonski povišeni vodostaj rijeke ukazivao na kišni režim.

Rezultati ovog istraživanja pokazali su da kavezni uzgoj morske ribe na Jadranu u ovom slučaju ne pokazuju negativan utjecaj na količinu organske tvari u stupcu vode i u sedimentu. Jedan od bitnijih čimbenika su karakteristike sedimenta koji prirodno nije sklon nakupljanju organske tvari.

Ostala dva slatkovodna uzgajališta su međusobno, ali i u odnosu na kavezni uzgoj različiti po hidrodinamici, geološkom sastavu okolnog prostora, te tipu uzgoja. Usprkos tome nijedan od njih također ne pokazuje negativan utjecaj na udjele organske tvari u vodi i

sedimentu. Osim povoljnog sastava sedimenta, na ovakav rezultat može utjecati i dobra proizvodna praksa.

6. Literatura

Bahun, S. (1981): Pregledni prikaz hidrogeoloških odnosa područja Malostonskog zaljeva. Zbornik radova Savjetovanja „Malostonski zaljev prirodna podloga i društveno valoriziranje“, Dubrovnik, 22-26.

Bender, M. (2018): Morske struje Jadrana. Sveučilište u Dubrovniku.

Blott, S. J., Pye, K. (2001): GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26:1237-1248.

Bogut, Ivan (2006). *Biologija riba: morfologija riba, anatomija i fiziologija riba, sistematika riba, ekologija i zaštita voda*. Osijek: Poljoprivredni fakultet.

Brooks, K.M., Mahnken, C.V.W., (2003): Interactions of Atlantic salmon in the Pacific northwest environment II. Organic wastes. *Fisheries Research*. 62(3): 255–293.

Buljan, M., Hure, J., Pucher-Petković, T., (1973): Hidrografske i produkcione prilike u Malostonskom zaljevu. *Acta Adriatica*, 15(2): 1-60.

Čanjevac, Ivan, (2013): Tipologija protočnih režima rijeka u Hrvatskoj. *Hrvatski geografski glasnik* 75/1: 23 – 42.

Folk, R. PL. (1954): The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature. *Journal of Geology*, 62: 344-359.

Folk, R. L., Ward, W. C. (1957): Brazos River bar; a study in the significance of grain size parameters. *J. sedim. Petrol.* 27 (1): 3-26.

Hargrave, B.T., Duplisea, D.E., Pfeiffer, E., Wildish, D. (1993): Seasonal changes in benthic fluxes of dissolved oxygen and ammonium associated with marine cultured Atlantic salmon. *Marine Ecology-progress Series*. 96: 249-257. 10.3354/meps096249.

Hebel, D.V., Karl, D.M. (2001): Seasonal, interannual and decadal variations in particulate matter concentrations and composition in the subtropical North Pacific Ocean. *Deep-Sea Research II* 48: 1669-1695.

Handeland, S.O., Imsland, A. K., Stefansson, S. O. (2008). The effect of low temperatures and photoperiods on growth and vertebra morphometry in Atlantic salmon. *Aquaculture International*. s10499-016-9999-7.

HGI (2009a): Tumač geološke karte Republike Hrvatske M1:300 000, 141 str., Hrvatski geološki Institut, Zagreb.

HGI (2009b): Geološka karta Republike Hrvatske M1:300 000. Hrvatski geološki Institut, Zagreb.

Holmer, M., Kristensen, E. (1992). Impact of fish cage farming on metabolism and sulfate reduction of underlying sediments. *Marine Ecology-progress Series*, 80: 191-201.

Holmer, M., Kristensen, E., (1996). Seasonality of sulfate reduction and pore water solutes in a marine fish farm sediment: the importance of temperature and sedimentary organic matter. *Biogeochemistry* 32: 15–39.

IOR, (2003): Studija utjecaja na okoliš zahvata marikulture na području Malostonskog zaljeva i Malog mora (strateška procjena utjecaja na okoliš). Voditelj: Benović, A., Institut za oceanografiju i ribarstvo Split-Dubrovnik, str 173.

Jurina, I., Ivanić, M., Vdović, Troskot-Čorbić, T., Lojen, S., Mikac, N., Sondi, I. (2015): Deposition of trace metals in sediments of the deltaic plain and adjacent coastal area (the Neretva River, Adriatic Sea). *Journal of geochemical exploration*. 157: 120-131.

Karakassis, I., Tsapakis, M., Hatziyanni, E., (1998): Seasonal variability in sediment profiles beneath fish farm cages in the Mediterranean. *Marine Ecology-progress Series*, 162: 243-252.

Karakassis, I., Hatziyanni, E., Tsapakis, M., Plaiti, W., (1999): Benthic recovery following cessation of fish farming: a series of successes and catastrophes. *Marine Ecology-progress Series*. 184: 205–218.

Karakassis, I., Tsapakis, M., Hatziyanni, E., Papadopoulou, K. N. and Plaiti, W., (2000): Impact of cage farming of fish on the sea bed in three Mediterranean coastal areas. *ICES Journal of Marine Science* 57: 1462-1471.

Kurihara, H., Ikeda, N., Umezawa, Y., (2018): Diurnal and seasonal variations of particle and dissolved organic matter release by the coral *Acropora tenuis*. *PeerJ* 6:e5728; DOI 10,7717/peerj.5728

Kyewalyanga, M. (2012): Phytoplankton Primary Production. Regional State of the Coast Report: Western Indian Ocean, UN, New York, <https://doi.org/10.18356/dd8dca69-en>.

Matijević, S., Kušpilić, G., Kljaković-Gašpić, Z., Bogner, D., (2008a): Impact of fish farming on the distribution of phosphorus in sediments in the middle Adriatic area. *Marine Pollution Bulletin* 56: 535–548.

Matijević, S., Bogner, D., Morović, M., Tičina, V., Grbec, B. (2008b): Characteristics of the Sediment Along the Eastern Adriatic Coast (Croatia). *Fresenius Environmental Bulletin*. 17, 10b; 1763-1772

Micrometrics (2002): SediGraph 5100 Particle size analysis system operator' manual. Micromeritics Instrument Corporation.

Önorm L. (1989): Chemical analysis of soils – Determination of carbonate, Österreichisches Normungsinstitut, Austrian Standards Institute.

Paterson, K. J., M. J. Schreider, K. D. Zimmernan (2003): Antropogenic effects on seston quality and quantity and the growth and survival of Sydney rock oyster (*Saccostrea glomerulata*) in two estuaries in NSW, Australia. *Aquaculture* 221: 407-426.

Pikelj, K., Žigić, V., Juračić, M. (2009): Origin and distribution of surface sediments in the Grgur Channel, Adriatic Sea, Croatia. *Geologia Croatica* 62/2:95-105.

Pikelj, K. (2010): Sastav i porijeklo površinskog sedimenta istočne strane Jadranskog mora. Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2039 str.

Pikelj, K., Jakšić, L., Aščić, L., Juračić, M. (2016): Characterization of the fine-grained fraction in the surface sediment of the eastern Adriatic channel areas. *Acta Adriatica*, 57/2: 195–208.

Plantak, M., Čanjevac, I., Vidaković, I. (2016): Morfološko stanje tekućica u poriječju Ilove. *Hrvatski geografski glasnik* 78/1: 5–24.

Pravilnik o kriterijima o pogodnosti dijelova pomorskog dobra za uzgoj riba i drugih morskih organizama Narodne novine br. 08/99.

Prohić, E., Juračić, M. (1989): Heavy metals in sediment- Problems concerning determination of the anthropogenic influence – Study in the Krka river estuary, Eastern Adriatic coast, Yugoslavia. *Environmental Geology and Water Sciences*. 13, 2; 145-151

Prosser, I. P., Rutherford, I. D., Olley, J. M., Young, W. J., Wallbrink, P. J., Moran, C. J., (2001): Large-scale patterns of erosion and sediment transport in river networks, with examples from Australia, *Marine and Freshwater Research* 52: 81-99.

Puhr, K., Pikelj, K. (2012): The effect of in situ shading on a *Posidonia oceanica* meadow situated within a fish farm induced moderately nutrient enriched environment. *Marine Pollution Bulletin* 64: 1537-1548.

Pusey, B. J., Arthington, A. H., (2003): Importance of the riparian zone to the conservation and management of freshwater fish: a review, *Marine and Freshwater Research* 54: 1-16.

Wentworth, C.K. (1922): A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, 30/5: 377-392.

Weston, D.P., (1990): Quantitative examination of macrobenthic community changes along an organic enrichment gradient. *Marine Ecology-progress Series*. 61: 233–244.

Vdović, N., Juračić M. (1993): Sedimentological and surface characteristics of the Northern and Central Adriatic sediments. *Geologia Croatica*, 46 (1): 157-163.

Wong W. H., S. G. Cheung (2001): Site-related differences in the feeding physiology of the green mussel *Perna viridis*: a reciprocal transplantation experiment *Marine Ecology-progress Series*, 258: 147-159.

WEB izvori

- Internetski izvor 1: Philips Analytical B. V.
[https://www.ceramicindustry.com/gdprpolicy?url=https %3A %2F %2Fwww.ceramicindustry.com %2Farticles %2F83788-philips-analytical-x-ray-detector](https://www.ceramicindustry.com/gdprpolicy?url=https%3A%2F%2Fwww.ceramicindustry.com%2Farticles%2F83788-philips-analytical-x-ray-detector)

Pristupljeno 19.10.2018.

- Internetski izvor 2: FAO <http://www.fao.org/home/en/>,

Pristupljeno 30.9.2018.

- Internetski izvor: 3 Google Maps <https://www.google.com/maps>

Pristupljeno 16.10.2018.

- Internetski izvor 4: Institut Ruđer Bošković <https://www.irb.hr/>

Pristupljeno 17.9.2018.

- Internetski izvor 5: Ribnjak Krčić Knin <https://Krčić.hr/tag/ribnjak-krcic-knin/>

Pristupljeno 17.9.2018.

- Internetski izvor 6: Naša Neretva <http://www.nasaneretva.net>

Pristupljeno 7.11.2018.

- Internetski izvor 7: <https://www.ribnjacarstvo-poljana.hr/>

Pristupljeno 17.9.2018.

- Internetski izvor 8: Državni hidrometeorološki zavod <http://meteo.hr/>

Pristupljeno 7.11.2018.